

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-211724

(43) 公開日 平成6年(1994)8月2日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup> 識別記号 F I  
 C07C 47/22 7188-4H  
 // C07B 61/00 300

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平5-283173  
 (22) 出願日 平成5年(1993)11月12日  
 (31) 優先権主張番号 P 4 2 3 8 4 9 3 . 1  
 (32) 優先日 1992 年11月14日  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 590002378  
 デグッサ アクチェンゲゼルシャフト  
 ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム  
 マイン ワイスフラウエンストラッセ  
 9  
 (72) 発明者 アルミン ネーアー  
 ドイツ連邦共和国 ブラハトタール ホー  
 フヴィーゼンヴェーク 9  
 (72) 発明者 トーマス ハース  
 ドイツ連邦共和国 フランクフルト ヘル  
 ダーリンシュトラッセ 20  
 (74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクロレインまたはアクロレイン水溶液の製造方法および1, 3-プロパンジオールの製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 高い選択率とともに高い空一時収率および長い触媒の寿命を有するアクロレインまたはアクロレイン水溶液の製造方法を提供する。

【構成】 液相または気相中で酸性の固体触媒に接触させてグリセリンを脱水することによりアクロレインまたはアクロレイン水溶液を製造する方法において、グリセリン含量10～40重量%を有するグリセリン/水混合物をH<sub>0</sub>値(ハメットの酸度関数)が+2以下である酸性の固体触媒に接触させて液相中で180～340℃でまたは気相中で250～340℃で反応させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 グリセリン／水混合物を液相または気相中で180℃以上の温度で固体触媒に接触させて反応させ、かつ所望の場合はアクロレインまたはアクロレイン水溶液を常法で反応混合物から蒸留により分離することにより、グリセリンの脱水によりアクロレインまたはアクロレイン水溶液を製造する方法において、グリセリン含量10～40重量%を有するグリセリン／水混合物を酸性の固体触媒に接触させて液相中で180～340℃でまたは気相中で250～340℃で反応させ、その際、触媒のH<sub>0</sub>値（ハメットの酸度関数）が+2以下であることを特徴とするアクロレインまたはアクロレイン水溶液の製造方法。

【請求項2】 反応を気相中で270～320℃で実施する請求項1記載の方法。

【請求項3】 反応を液相中で250～300℃でおよび少なくとも液相を維持するために必要な圧力で実施する請求項1記載の方法。

【請求項4】 脱水をグリセリン転化率15～25%まで継続し、形成されたアクロレインを反応混合物から単独でまたは一部分の水とともにストリッピングにより分離し、かつアクロレイン不含の反応混合物を脱水状態に戻す請求項3記載の方法。

【請求項5】 気相中で反応させる場合にH<sub>0</sub>値が+2～+8.2である酸性の固体触媒を使用する請求項1または2記載の方法。

【請求項6】 液相中で反応させる場合に触媒としてH-ZSM5またはH-Yタイプのゼオライトを使用する請求項1、3または4のいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 請求項1から6までのいずれか1項記載の方法により得られたアクロレイン水溶液を使用することを特徴とする1,3-プロパンジオールの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液相または気相中で酸性の固体触媒に接触させて脱水することによりアクロレインまたはアクロレイン水溶液を製造する方法およびアクロレイン水溶液の使用に関する。

【0002】

【従来の技術】 グリセリンを酸性物質の存在下で脱水できることは公知である：Organic Synthesis I, 15～18 (1964) により、粉末状の硫酸水素カリウム、硫酸カリウムおよびグリセリンからなる混合物を190～200℃で処理することによりアクロレインが理論値の33～48%の収率で得られる。この方法の欠点は低い収率およびグリセリンに対する脱水塩の必要とされる高い重量比である。従ってこの方法は工業的規模のアクロレインの製造には適さない。

【0003】 硫酸のような使用される酸性触媒の量は、グリセリンの脱水を均一の相内で水の臨界圧より高くし

て実施する場合は低く維持することもできる。S. Ramayya a et al. FUEL (1987), Vol. 66, Oct. 1364～1371 参照。この刊行物の表4に記載の条件（34.5 MPa、350℃、0.5モルグリセリン水溶液）下で、グリセリン転化率は39～55%であり、この場合に主要生成物はほぼ3：1～4：1の重量比のアクロレインおよびアセトアルデヒドである。臨界点をこえる範囲内の操作および硫酸の再利用または処理のためのかなりの技術的経費はこの方法を工業的規模のアクロレイン製造のために魅力の少ないものにしてしている。

【0004】 実際に反応ガスクロマトグラフィー条件（Ishikawa Koichi et al., 分析化学32(10)E321～E325, Chemical Abstracts 101(4):32598W に記載されている）下で気相中でグリセリンからアクロレインを形成することも研究されてきた。この場合に、260～300℃でKHSO<sub>4</sub> 10～30%を被覆したガスクロマトグラフィーカラムを介してきわめて薄いグリセリン溶液（1.5～150mg/l）を脈動化した形で導入する。グリセリンを非常に低い濃度でのみ使用し、かつカラムが実際に脈動化した反応に影響されないの、当業者はグリセリンからアクロレインを製造する工業的方法の基礎をこの分析法に置くこの刊行物からは何らの構想も得られない。

【0005】 グリセリンからアクロレインを製造する方法はフランス国特許第695931号明細書から公知であり、この場合にグリセリン蒸気が300℃より高く、特に400～420℃で固定床触媒上を通過する。要求される触媒は担体上に存在していてもよい三塩基性酸の塩またはそのような塩の混合物である。例により磷酸リチウム1%または磷酸鉄1%を被覆した軽石が使用される。この刊行物においては、KHSO<sub>4</sub>またはMgSO<sub>4</sub>を使用した周知の液相または気相工程のアクロレイン収率はそれぞれ20または30%であり、かつ例により要求された方法の収率は75または80%であると記載されている。

【0006】 本願明細書の発明者はフランス国特許第695931号明細書の方法を繰り返し、そのような実施において試験された反応条件下で磷酸リチウムまたは磷酸鉄を使用して記載された収率を得ることが不可能であることが判明した。比較例により示されるように、アクロレイン収率は300℃でほぼ1～3%および400℃で30～35%にすぎず、副生成物としてアリルアルコール、アセトアルデヒドおよびプロピオンアルデヒドが多く量で形成される。従って、フランス国特許第695931号明細書による方法の欠点は、満足できないほど低い反応の選択率、従って低いアクロレイン収率である。

【0007】 バイオマスー熱分解オイルのためのモデル物質の研究の範囲内で350～500℃でゼオライトH-ZSM5に接触したグリセリンの触媒処理も研究され

た。Dao, Le H. et al. ACS Symp. Ser. 376(Pyrolysis Oil s Biomass), 328 ~341(1988) 参照, Chem Abstracts 110 (6):41924n に記載。炭化水素が低い収率でのみ形成されるが、アクロレインの形成が言及されている。本願明細書の発明者により判明したように、たとえば液相中で380℃でH-ZSM5に接触した脱水の選択率はほとんど満足できない。更に、これは工業的方法のために決定的に重要なことであるが、記載された条件下では触媒の寿命が数時間に限定される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高められた空一時収率で実施することができ、同時に周知の一般的方法の欠点を回避するような、異種の触媒の存在下でグリセリンを脱水することによりアクロレインまたはアクロレイン水溶液を製造するための工業的方法を提供することであった。

【0009】更に長い触媒寿命および高い選択率も要求される。

【0010】本発明のもう1つの課題は、ほかの処理工程または精製を用いずにこの工程から直接得られるアクロレイン水溶液の使用を可能にすることであった。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記課題は、グリセリン/水混合物を液相または気相中で180℃以上の温度で固体触媒に接触させて反応させ、かつ所望の場合はアクロレインまたはアクロレイン水溶液を常法で反応混合物から蒸留により分離することにより、グリセリンの脱水によりアクロレインまたはアクロレイン水溶液を製造する方法において、グリセリン含量10~40重量%を有するグリセリン/水混合物を酸性の固体触媒に接触させて液相中で180~340℃でまたは気相中で250~340℃で反応させ、その際、触媒のH<sub>L</sub>値(ハメットの酸度関数)が+2以下であることにより解決される。

【0012】本発明の本質的な特徴は、10~40重量%、有利には10~25重量%の濃度を有するグリセリン水溶液が固体の脱水触媒上を通過することである。40重量%より高い含量を有するグリセリン溶液を使用する場合には実際になお脱水が生じるが、グリセリン濃度が上昇するにつれて反応の選択率および触媒の寿命の両方がかなり低下する。選択率の低下は特に高沸点成分の増加する割合から明らかとなる。10重量%より低い濃度を有する水性グリセリンは実際に使用できるが、濃度が低下するにつれてこの方法の経済性が低下する、それというの、空一時収率が低下し、アクロレインを濃縮するための経費と水を蒸発するためのエネルギー消費の両方が上昇するからである。

【0013】本発明による方法は液相中または気相中で実施することができる。両方の例で同じ酸性の固体触媒を使用することは原則として可能である。しかしながら、いくつかの触媒は好ましくは気相中の脱水のために

適当であり、かつほかの触媒は好ましくは液相中の脱水のために適当であることが判明した。

【0014】グリセリン転化率が実際に100%であり、かつ触媒を離れる気体の反応混合物が直ちに凝縮してアクロレイン水溶液が得られ、これが付加的にすでに形成された副生成物を含有するので、気相中の反応が特に有利である。この凝縮物は多くの方法で直接更に処理することができる。所望の場合はアクロレインの場合により一部分の水と一緒に反応混合物から蒸留または分別凝縮により回収することができる。

【0015】反応を液相中で実施する場合は、グリセリン転化率ほぼ15~25%までのみ脱水するのが好ましい、それというの、転化率が上昇するにつれて選択率が低下するからである。上記の転化率が達成された後で、形成されたアクロレインを反応混合物から単独または一部分の水と一緒に常法で、通常は蒸留またはN<sub>2</sub>ストリッピングにより分離する。アクロレインは凝縮または水での洗浄により単離してもよい。アクロレインを分離したグリセリン含有の反応混合物は脱水状態に戻す。気相中の脱水よりすぐれた液相中の脱水の利点は、より少ないエネルギー消費であり、それというの、反応混合物から分離したアクロレインおよびそれとともに移行する一部分の水だけを蒸発すればよいからである。

【0016】気相中の脱水は270~320℃の温度範囲内で有利に実施し、一方液相の脱水は250~300℃の間で有利に実施する。液相の脱水の場合は少なくとも液相を維持するために必要な圧力に加圧する。

【0017】340℃より高く温度が上昇すると選択率の著しい低下を生じる。脱水状態の温度を340℃におよび有利には前記の上限値に限定することにより触媒の寿命が工業的規模で連続的に実施できる程度に増加することが意外にも判明した。

【0018】H<sub>L</sub>値+2以下、有利には-3以下を有し、かつ反応媒体中で実質的に溶けない、固体の、単相または多相に構成された物質を酸性の固体触媒として使用する。H<sub>L</sub>値はハメットの酸度関数に相当し、かつ指示薬を使用したいわゆるアミン滴定によりまたはガス状態塩基の吸着により決定することができる。Studies in surface science and catalysis, Vol. 51. 1989 : "New solid acids and bases, their catalytic properties" K. Tanabe et al. 第2章、特に5~9頁参照。前記の刊行物の第1章(1~3頁)には多くの固体の酸が記載されており、これらから当業者は、所望の場合はH<sub>L</sub>値を決定した後で適当な触媒を選択することができる。脱水のための適当な異種の触媒は、有利には(i)天然および合成の珪酸含有物質、特にモルデナイト、モンモリロナイト、酸性のゼオライト、(ii)モノー、ジーまたはポリ塩基性の無機酸、特に燐酸、または無機酸の酸性塩を被覆した担体、たとえば酸化物または珪酸含有の物質、たとえばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、(iii)酸化物ま

たは混合した酸化物、たとえば $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ の混合した酸化物またはヘテロポリ酸である。

【0019】気相中の脱水のためには $-3 \sim -8$ 、 $2$ の $\text{H}_2$ 値を有する触媒が特に有利である。これには $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上の $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $-5.6 < \text{H}_2 < -3$ )、いわゆる固体の磷酸が含まれる。

【0020】タイプ(ii)の触媒の製造は、該触媒を気相脱水に使用する場合は特に簡単である。担体を酸の水溶液で処理し、かつ処理した固形物を乾燥する。液相脱水の場合は酸を担体表面に定着させるために高められた温度、たとえば $400 \sim 500^\circ\text{C}$ で $0.5 \sim 2$ 時間調整して乾燥を続けるのが好ましい。

【0021】ゼオライトH-ZSM5タイプの触媒は $-8.2$ 以下のその $\text{H}_2$ 値により気相脱水のためにはあまり適当でないが、それでも液相脱水のためには有利である。

【0022】本発明による方法は、当業者に周知の、固体触媒に接触した気相または液相反応のための一般的な装置内で実施することができる。

【0023】本発明により得られるアクロレイン水溶液は、たとえば接触水をし、 $1, 3$ -ヒドロキシプロピオンアルデヒドを生成し、引続き接触水素添加することにより $1, 3$ -プロパンジオールの製造に直接使用することができる。

【0024】本発明による方法の特に有利な点は、 $10 \sim 40$ 重量%の含量を有するグリセリン水溶液を使用してもよいことである。それにより、いわゆる粗製のグリセリンをアクロレインまたはアクロレイン水溶液を製造するために直接使用することができる。従って、粗製のグリセリンの予めの濃縮および精製を実施しなくてよい。

【0025】本発明による方法の簡単な実施は反応の高い選択率とともに高められた空一時収率を生じる。反応温度およびグリセリン濃度の特別の選択は多くの量の $\text{H}_2\text{O}$ の添加とともに異種の触媒のための長い寿命の達成を可能にする。

【0026】

【実施例】本発明を以下の例および比較例により詳細に説明する。

【0027】例1~3

気相中の脱水

例1

直径3mmのローゼンタール球( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )100gを20重量%磷酸溶液25gと1時間混合した。過剰の水を回転蒸発機上で $80^\circ\text{C}$ で除去した。この触媒( $-5.6 < \text{H}_2 < -3$ )100mlを直径15mmのステール管に導入した。20重量%グリセリン水溶液をポンプを介して40ml/hで $300^\circ\text{C}$ に加熱した蒸発機に供給し、このガス流を直接触媒上を $300^\circ\text{C}$ で通過させ

た。グリセリンの定量的転化とともに凝縮した生成物流中でアクロレイン70.5%の収率が得られた。重要な副生成物としてグリセリンに対してほぼ10%の1-ヒドロキシアセトンが得られた。

【0028】該触媒は60時間の運転後もなお活性低下を示さなかった。

【0029】例2aおよび例2b

a) 例1の操作を繰り返した、ただし40重量%グリセリン水溶液を使用した。アクロレインの収率は65%であった。

【0030】b) 最初のアクロレイン濃度10重量%で実施して、アクロレイン収率は75%であった。

【0031】例3

例1の操作を繰り返した、ただし触媒の製造において40重量%磷酸を使用した。アクロレイン収率は69.2%であった。

【0032】例4

例1により得られた8.6重量%アクロレイン水溶液を更に処理することによる $1, 3$ -および $1, 2$ -プロパンジオール(PD)の製造: 全部のアクロレイン溶液をドイツ連邦共和国特許出願公開第4038192号明細書によりイミノ二酢酸アンカー基(Lewatit TP208, Bayer社製)とイオン交換体中で反応させ、 $3$ -ヒドロキシプロピオンアルデヒドへの水合がこのように進行した。未反応のアクロレインを蒸留により生成物混合物から $\text{H}_2\text{O}$ との96%共沸混合物として分離し、グリセリン脱水からの生成物流と合わせた。静止した条件下で最初のアクロレイン濃度14.3%がこのようにして得られた、反応温度 $50^\circ\text{C}$ 、 $\text{LHSV} = 0.5 \text{ h}^{-1}$ 、転化率=60%、選択率=85%。ヒドロキシプロピオンアルデヒド9.6%を含有する生成物溶液をドイツ連邦共和国特許P. 4218282.4.により水素添加した。9.9重量%の $1, 3$ -プロパンジオール溶液が得られた。アクロレインからの $1, 3$ -プロパンジオールの製造において周知の副生成物とは別に、該溶液はなお $1, 2$ -プロパンジオール( $1, 2 \text{ PD}$ )ほぼ1重量%の割合を含有していた。これを $25^\circ\text{C}$ の沸点差により、蒸留により良好に分離することが可能であった。沸点は $1, 2 \text{ PD}$ に対しては $50$ ミリバールで $109^\circ\text{C}$ および $1, 3 \text{ PD}$ に対しては $134^\circ\text{C}$ であった。蒸留した $1, 3 \text{ PD}$ はプロペン酸化により得られたアクロレインから出発した $1, 3 \text{ PD}$ と同じ品質であった。使用したグリセリンに対する $1, 3 \text{ PD}$ の収率は60%であり、 $1, 2 \text{ PD}$ の収率は10%であった。

【0033】例5~7

液相中の脱水

グリセリンの脱水を固定床反応器を有する実験装置内で適度に長い時間をかけて連続的に実施した。転化率および選択率を生成物溶液の分析により決定した。該装置はグリセリン溶液のための容器、溶液を搬送するためのH

PLCポンプ、予熱部分と反応管（内径160×15mm）を有する熱空気炉からなっていた。反応器からの下方の流れにより液体が室温に冷却された。水の蒸発を避けるために装置全体を70パールの圧力に維持した。規

則的な時間間隔において生成物溶液を分析した。

【0034】

【表1】

例	触媒	温度 (℃)	圧力 (パール)	LHSV (h <sup>-1</sup> )	C <sub>air,o</sub> (重量%)	C <sub>ac</sub> (重量%)	U (%)	S (%)	H <sub>o</sub>
No									
5	ゼオライト HZSM-5 モジュラス60	250	70	2	10	0.74	16	75	<-8.2
6	ゼオライト HZSM-5 モジュラス28	300	70	2	10	0.8	18	71	<-8.2
7	モルデナイト	250	70	2	10	0.35	8	71	<-8.2

C<sub>air,o</sub>=グリセリン供給濃度

C<sub>ac</sub>=アクロレイン供給濃度

U=転化率

S=選択率

LHSV=液体1時間当りの空問速度

【0035】触媒は50時間の運転後なお活性低下を示さなかった。

【0036】比較例VB1~VB4

VB1: 例5と同様の液相脱水を実施した、ただし以下

の条件下で高められた温度を使用した:

【0037】

【表2】

触媒	温度 (℃)	圧力 (バール)	LHSV (h <sup>-1</sup> )	C <sub>air.0</sub> (重量%)	CAC (重量%)	U (%)	S (%)
ゼオライト HZSM-6 モジュラス60	380	180	5	10	0.75	22	56

【0038】触媒は6時間の運転後黒色であった。活性は事実上0に低下した。

【0039】VB2：  
上昇したグリセリン濃度を有する気相脱水：例1の操作を繰り返した、ただし80重量%のグリセリンを使用した。アクロレインの最初の収率はわずか45%であった。高沸点成分の割合が急上昇した。わずか4時間の運

転後に触媒はかなり不活性化した。

【0040】VB3：

フランス国特許第695931号明細書の方法の反復実験：担体物質は熱分解性シリカのペレットであった。ペレットを(a) Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1%または(b) FePO<sub>4</sub> 1%で被覆した。20重量%グリセリンを使用した。結果を以下に示す：

触媒	温度	アクロレイン収率
(a) Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	400℃	31.5%
	300℃	1.3%
(b) FePO <sub>4</sub>	400℃	35.7%
	300℃	2.3%

重要な副生成物は特にアリルアルコールおよびアセトアルデヒドであった。

【0041】VB4：

調整された触媒を用いた気相脱水：例1により製造した触媒を400℃で2時間調整した。引続きこの触媒を使用して、そのほかは例1と同様の条件下で脱水を実施した。

【0042】最初のアクロレイン収率は36.6%であり、わずか4時間後に26.5%に低下した。

【0043】VB5および6：2.0より高いH<sub>2</sub>値を

例 No	触媒	温度 (℃)	圧力 (バール)	LHSV (h <sup>-1</sup> )	C <sub>air.0</sub> (重量%)	C <sub>ac</sub> (重量%)	U (%)	S (%)
VB5	Na-ZSM5	250	70	2	10	—	< 1	—
VB6	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	70	2	1	0.04	22	30

有する触媒Na-ゼオライトを用いた液相脱水(VB5)では、表から理解されるように実際にはほとんど転化しなかった。

【0044】触媒として1.5より大きく、4.0より小さい(1.5 < H<sub>2</sub> < 4.0) H<sub>2</sub>値を有するγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた液相脱水(VB6)では、グリセリン出発濃度がきわめて低い場合においても完全に不十分な選択率を生じた。表を参照。

【0045】

フロントページの続き

(72) 発明者 ディートリッヒ アルンツ  
ドイツ連邦共和国 オーバーウアゼル  
ルスバッハシュトラッセ 32

(72) 発明者 ヘルベルト クレンク  
ドイツ連邦共和国 ハーナウ グライヴィ  
ツァー シュトラッセ 21  
(72) 発明者 ヴァルター ギルケ  
ドイツ連邦共和国 ハーナウ フォスヴァ  
ルトシュトラッセ 7